Untersuchungen der Chemisorption von Ammoniak und Bortrifluorid an dotierten Aluminiumoxyden

von

EDWARD WALL

1962

Untersuchungen der Chemisorption von Ammoniak und Bortrifluorid an dotierten Aluminiumoxyden

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Edward Wall

aus

Exeter

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G.-M. S C H W A B
2. Berichterstatter: Prof. Dr. A. F A E S S L E R
Tag der mündlichen Prüfung: 19. Dezember 1962

Fotodruck: Mikrokopie G.m.b.H. München 2, Weinstr. 4

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1959 bis April 1962 im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Dr.h.c. G.-M. S c h w a b,

Vorstand des Physikalisch-Chemischen Instituts, bin ich für Überlassung des interessanten Themas, sowie für freundlichen Rat, zu grossem Dank verpflichtet.

Gleichzeitig danke ich
Herrn Dr. J. Block,
European Research Associates,
Brüssel,
für seine vielen wertvollen Diskussionen und fortwährendes Interesse an meiner Arbeit.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546810_0067

Inhaltsverzeichnis

Seite

I.) Einleitung 1
I.1) Chemisorption und Oberflächenreaktionen 1
I.2) Die Lewis'sche Theorie 2
I.3) Azidität und Katalyse 3
I.4) Das Bändermodell und die Dotierung 6
II.) Aufgabenstellung und Historischer Überblick 7
II.1) Dotierung und Chemisorption 8
II.2) Wassergehalt und Chemisorption 9
III.) Experimenteller Teil
III.1) Materialen 10
III.2) Die Apparatur 12
III.3) Meßverfahren 14
III.4) Die B.E.T.Methode zur Messung von Oberflächen 15
III.5) Fehlerdiskussion 16
IV.) Vorversuche
IV.1) Adsorption auf Zinkoxyd 17
IV.2) Ermittlung der günstigsten Meßtemperatur 18
V.) Meßergebnisse und Diskussion
V.1) Spezifische Oberflächen 18
V.2) Allgemeines zu den Meßergebnissen 19
V.3) Die Adsorption von BF_3 24
V.4) Die Adsorption von NH_3 25
V.5) Reaktionen der Dotierungsoxyde mit BF_3 und NH_3 27
V.6) Entwässerungsversuch 28
V.7) Sukzessive Adsorption von BF_3 und NH_3 29
VI.) Zusammenfassung 31
VII.) Literaturverzeichnis 33

I. Einleitung

In den letzten Jahren sind von vielen Forschern die Eigenschaften von Festkörpern untersucht worden, deren Elektronenstruktur durch Dotierung, d.h. durch Zusatz von kleinen Mengen fremder Substanzen, verändert wurde. Besondere Aufmerksamkeit ist auf die halbleitenden Oxyde wegen ihrer Rolle in der Katalyse gerichtet worden, und es liegt schon eine Fülle von Veröffentlichungen vor, in denen über die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit (Lit.1,2), der katalytischen Wirksamkeit (Lit.3,4,5), der Farbe (Lit.6), der Chemisorption (Lit.7), usw. von der Dotierung berichtet wird. Eine Untersuchung der Chemisorption von Gasen auf der Oberfläche eines halbleitenden Oxyds soll Inhalt der vorliegenden Arbeit sein, wobei die Frage gestellt wird, ob die Oberfläche sauer oder basisch wirkt im Sinne der LEWIS'schen Säure-Base-Theorie.

I.1) Chemisorption und Oberflächenreaktionen:

Der Verlauf einer Oberflächenreaktion, wie sie sich z.B. im Falle einer heterogenen Katalyse abspielt, kann in eine Folge von Teilreaktionen aufgeteilt werden (Lit.8):

1.) Diffusion der reagierenden Molekeln aus der Gasphase an die Oberfläche
2.) Adsorption
3.) Reaktion
4.) Desorption der Produkte
5.) Diffusion der Produkte von der Oberfläche weg.

Nun kann man durch einen geeigneten Meßvorgang die Kinetik der Gesamtreaktion ermitteln; aus diesem Ergebnis kann aber wenig über die Beiträge der einzelnen Teilreaktionen geschlossen werden. Denn die Teilreaktionen haben alle verschiedene Geschwindigkeiten, also verschiedene Aktivierungsenergien, und die langsamste dieser Reaktionen ist die geschwindigkeitsbestimmende. Die Beschleunigung einer Reaktion kann man am sinnvollsten durchführen, wenn man den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt ermittelt und ihn durch geeignete Maßnahmen beschleunigt.

In der vorliegenden Arbeit betrachten wir den zweiten Teilschritt, die Adsorption an einer Festkörperoberfläche. Man unterscheidet zwischen zwei Arten von Adsorption (Lit.9). Bei tieferen Temperaturen wird die sogenannte physikalische Adsorption beobachtet, mit der meist eine Adsorptionswärme von 5 kcal/Mol oder weniger verbunden ist. Es sind die van der Waal'schen Kräfte (Multipolkräfte, Dispersionskräfte) die für diese Adsorption verantwortlich sind. Bei höheren Temperaturen überwiegt die Chemisorption, die durch die Entstehung von Elektronenbindungen bedingt ist. Dementsprechend ist damit eine Adsorptionswärme von 10-100 kcal/Mol verbunden. Nach DE BOER (Lit.9) gibt es auch eine endotherme Chemisorption mit einer positiven Adsorptionswärme. Es folgt, daß eine chemische Verwandtschaft von Adsorptiv und Adsorbens eine Voraussetzung für die Chemisorption ist. In vielen Fällen hat die Chemisorption eine Aktivierungsenergie; deshalb wird sie häufig als aktivierte Adsorption bezeichnet. Es ist im allgemeinen nicht möglich, eine scharfe Grenze zwischen den zwei Arten von Adsorption zu ziehen; in einem gegebenen Fall kann die Adsorptionsenergie teils von van der Waal'schen, teils von chemischen Kräften herrühren.

I.2) Die LEWIS'sche Theorie:

In den frühen Jahren der Chemie wurden die Begriffe "Säure" und "Base" nur auf wäßrige Lösungen bezogen. Als Säuren wurden Substanzen bezeichnet, von denen beim Auflösen in Wasser Protonen abgespalten werden, welche dann die H^+-Ionenkonzentration der Lösung über die des reinen Wassers erhöhen (pH<7). Stoffe, die OH^--Gruppen abgeben (pH>7), wurden Basen genannt. Eine Erweiterung dieser Vorstellung erfolgte 1923 durch BRÖNSTED, der eine neue Definition einführte, nach der eine Säure ein Stoff ist, der Protonen abgeben kann, und eine Base ein Stoff, der Protonen aufnehmen kann. Das Brönsted-Schema lautet also:

$$\text{Säure} \rightleftharpoons \text{Base} + H^+$$

und nunmehr ist der Begriff unabhängig von der Art des Lösungsmittels.

Um den Säure-Base-Begriff noch weiter zu verallgemeinern und ihn für Reaktionen gültig zu machen, wo keine H^+-Ionen beteiligt sind, hat G.N.LEWIS (1938) (Lit.10) vorgeschlagen, daß alle Stoffe Säuren genannt werden sollen, die fähig sind, Elektronenpaare zu empfangen, Basen dagegen Stoffe, die Elektronenpaare liefern können. Diese Vorstellung wird symbolisch geschrieben:

$$\text{Säure} + \text{Elektronenpaar} \rightleftharpoons \text{Base}.$$

In analoger Weise kann man eine Salzbildung definieren:

$$\text{Lewis-Säure} + \text{Lewis-Base} \rightleftharpoons \text{Lewis-Salz}.$$

I.3) Azidität und Katalyse:

Auf der Suche nach besseren Katalysatoren haben verschiedene Autoren zahlreiche Methoden zur Untersuchung und Charakterisierung der Oberflächen von Festkörpern entwickelt. Es hat sich dabei herausgestellt, daß in vielen Fällen die Azidität einer Katalysatoroberfläche entweder im Sinne von Brönsted oder von Lewis von bezeichnendem Einfluß ist. Ferner hat man durch Messung der differentiellen Adsorptionswärme und durch Vergiftungsversuche gezeigt, daß eine Oberfläche im allgemeinen in Bezug auf ihre katalytische Wirksamkeit nicht homogen ist. Um diese Tatsache zu erleuchten, hat TAYLOR (Lit.12) ein Modell vorgeschlagen, nach dem gewisse Stellen an der Oberfläche für die Chemisorption und Katalyse verantwortlich sind. Diesen "aktiven Zentren" hat Taylor eine geometrische Bedeutung beigemessen. Sie sollten also Kristallionen in exponierten Lagen - an Ecken oder Kanten - sein, und ihre Wirksamkeit ihrer unvollständigen Koordination oder den inhomogenen elektrischen Feldern in ihrer Nähe verdanken. Jetzt ist man der Ansicht, daß die wichtigsten aktiven Zentren Defektstellen in der Elektronenstruktur an oder nahe der Oberfläche sind (Lit.12). Diese können von Kristallfehlern, Fremdionen im Kristallgitter oder adsorbierten Molekeln herrühren.

Einer der wichtigsten industriellen Katalysatoren ist der Aluminium-Siliciumoxyd-Crackkatalysator, der seit zwei-

einhalb Jahrzehnten bei der Verarbeitung von Erdöl im Gebrauch ist. Dieser Katalysator besteht aus entwässertem Silicagel mit einigen Prozent Aluminiumoxyd und ist bei noch vorhandenem Hydratationswasser eine Brönsted-Säure. Bei fortschreitender Entwässerung (durch Erhitzen und Evakuieren) verliert das Mischgel sein Wasser, behält aber noch seine Azidität, die nunmehr vom Lewis'schen Typ ist. Diese Azidität wird durch Titration mit Farbstoffindikatoren in nichtwäßrigen Medien nachgewiesen.

Mehrere Modelle zur Erklärung dieser Azidität sind vorgeschlagen worden. Nach THOMAS (Lit.13) entsteht eine Säure, wenn ein Aluminiumatom isomorph in eine Tetraederstelle in einem SiO_2-Gitter eingebaut wird. Nachdem das Al-Atom von 4 Sauerstoffatomen umgeben ist, aber nur 3 Valenzelektronen hat, entsteht eine Lücke in der Elektronenstruktur gegenüber dem normalen SiO_2-Gitter (Abb.1).

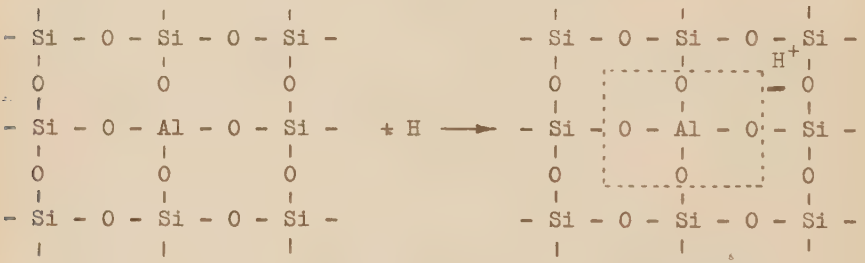


Abb.1: Struktursäure nach Thomas

Nun kann diese Elektronendefektstelle durch ein H-Atom reduziert werden unter Bildung von einem negativen Komplex und einem Proton. Es sind solche Struktursäuren, die die Wirkung eines Zeoliths hervorrufen, denn das Proton kann gegen andere positive Ionen ausgetauscht werden.

Nach dem Schema von MILLIKAN, MILLS und OBLAD (Lit.14) entsteht bei der Dehydratisierung von einem Aluminiumsilikat eine Struktur mit unvollständig koordinierten Al-Atomen an der Oberfläche (Abb.2).

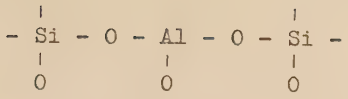


Abb.2: Struktursäure nach Millikan, Mills & Oblad

Das Aluminium ist hier eine Lewis-Säure wegen der Lücke in seinem Valenzband.

TAMELE und HANSFORD (Lit.15) haben gezeigt, wie diese Lewis-Säure durch Anlagerung einer H_2O-Molekel zu einer Brönsted-Säure werden kann (Abb.3).

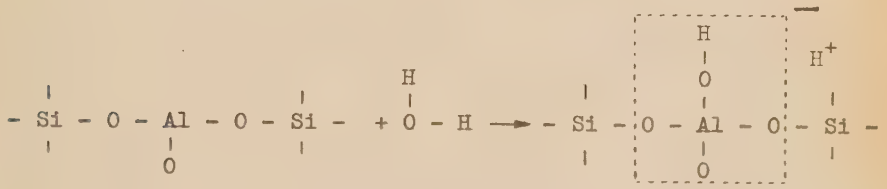


Abb.3: Hydratisierung einer Lewis-Säure nach Tamele und Hansford

Diese Reaktion ist als eine Salzbildung im Lewis'schen Sinn aufzufassen.

Nach der Ansicht von DANFORTH (Lit.16) ist es unwichtig, ob die Aluminiumatome 4- oder 6-fach-koordiniert sind, weil eine Dehydratisierung auf jeden Fall die an der Oberfläche sitzenden Atome mit unbesetzten Orbitals läßt (Abb.4).

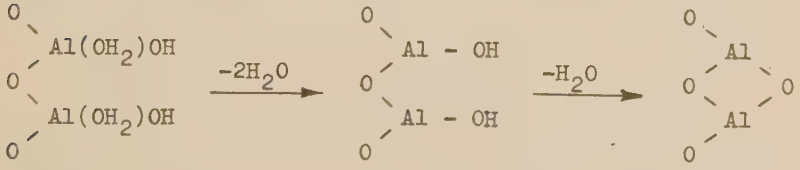


Abb.:4: Dehydratisierung von Aluminiumhydroxyd nach Danforth

I.4) Das Bändermodell und die Dotierung:

Die elektrische Leitfähigkeit eines Festkörpers wird durch die Lage und Besetzung seiner Elektronenenergiebänder bestimmt. Die Energiebänder entstehen aus den scharfen Niveaus der einzelnen Atome oder Molekeln, wenn sie zusammentreten und einen Kristall bilden. Die zwei Bänder, in denen elektrische Leitung möglich ist, sind das Valenzband, welches die Valenzelektronen enthält, und das darüberliegende Leitungsband. Wenn das Valenzband vollbesetzt ist (volle Bänder können nichts zur Leitfähigkeit beitragen) und das Leitungsband leer ist, so liegt ein Isolator vor. Ist die Temperatur so hoch, daß Elektronen durch thermische Anregung aus dem Valenzband in das Leitungsband angehoben werden, so handelt es sich um einen Eigenhalbleiter. Das Fermi-Niveau liegt praktisch in der Mitte zwischen dem unteren Rand des Leitungsbandes und dem oberen Rand des Valenzbandes und ist unabhängig von der Temperatur. Die Elektronen im Leitungsband können durch ein angelegtes elektrisches Feld beschleunigt werden und bis zu einem gewissen Grad Energie aus dem Feld aufnehmen; deshalb werden sie als "quasi-frei" bezeichnet.

Durch Zusatz von Fremdatomen kann man die Leitfähigkeit nach folgendem Schema beeinflussen: Es wird in einen eigenhalbleitenden Kristall ein Atom isomorph eingebaut, das eine höhere Wertigkeit als die Atome des Kristalls hat. Im Energiebandschema erscheint dieses Atom als ein Donatorterm; seine überzähligen Valenzelektronen, die nicht in koordinativen Bindungen aufgebraucht werden, gehen in das Leitungsband als quasi-freie Elektronen. Dieser Fall wird als Überschußleitung oder n-Leitung bezeichnet. Wird andererseits ein Atom von kleinerer Wertigkeit eingebaut, so hat es zu wenig Valenzelektronen für die Bindungen zu seinen Nachbaratomen. Es entsteht also ein Akzeptorterm, der Elektronen aus dem Valenzband einfangen kann. Nun kann ein Strom im Valenzband fließen, indem Elektronen auf benachbarte leere Plätze überspringen, und es gibt Leitung durch Defektelektronen. In diesem Falle spricht man von p-Leitung.

Bei dotierten Halbleitern ist die Fermi-Grenze nicht mehr temperaturunabhängig, sondern ändert sich nach der Besetzung der Donator- und Akzeptorterme.

Im Inneren eines Kristalls, hinreichend weit von der Oberfläche, verlaufen die Energiebänder und Störterme parallel zur Fermi-Grenze. Im Bereich der Oberfläche aber treten Störungen auf, die von der unvollständigen Koordination der Oberflächenatome sowie von adsorbierten Substanzen herrühren. Durch diese Störungen entsteht an der Oberfläche eine Verarmung oder Anreicherung an Elektronen; dies hat eine Krümmung der Energiebänder bis zu einer Tiefe von 10^{-5} - 10^{-4}cm zur Folge (Lit.11).

II. Aufgabenstellung und historischer Überblick

Um einen möglichen Zusammenhang zwischen Dotierung und Lewis-Azidität festzustellen - sei es durch die Erzeugung von quasi-freien Elektronen (oder Defektelektronen), sei es durch die Bildung von Struktursäuren -, schien es zweckmäßig, Experimente durchzuführen, in denen p- und n-leitende Halbleiteroberflächen mit Substanzen von bekannter Lewis-Azidität reagieren, wobei eine Chemisorptionsschicht entsteht. Die freie Energie der Chemisorption läßt sich durch die adsorbierten Mengen erfassen und ist ein Maß für die Affinitäten der verschiedenen Adsorptive zu den Halbleitern. Wenn es sich z.B. herausstellen sollte, daß ein Lewis-basisches Gas eine große Affinität zu einem p-leitenden Halbleiter aufweist, dagegen nur eine kleine Affinität zu einem n-Halbleiter, so hätte man Grund anzunehmen, der p-Halbleiter sei eine Lewis-Säure und der n-Halbleiter eine Lewis-Base.

An sich wäre von der Dotierungstheorie her ein solcher Zusammenhang zu erwarten: Der Einbau von niederwertigen Kationen schafft Defektstellen im Valenzband, die zum Teil durch Zuwanderung von Elektronen wieder gefüllt werden. Dies führt zu einer Verminderung der Konzentration der Oberflächenzustände, die mit einem Elektronenpaar besetzt sind. Die Oberflächenazidität nimmt damit zu. Bei höherwertigen Dotierungskationen wäre der umgekehrte Effekt zu erwarten.

In diesem Sinne sind schon einige Experimente durchgeführt worden:

II.1) Dotierung und Chemisorption:

HART und SEBBA (Lit.17) untersuchten die Adsorption von CO, CO_2 und H_2 auf undotiertem ZnO und auf ZnO, das mit 0,5 Mol% Li_2O bzw. 0,5 Mol% Ga_2O_3 dotiert war. Die Proben wurden auf folgende Weise vorbereitet: ZnO-Pulver wurde mit einer Lösung von $GaNO_3$ bzw. Li-Oxalat befeuchtet; der entstandene Brei wurde bei 100°C ausgetrocknet und dann 10 Stunden an der Luft bei 450°C ausgeheizt. Zum "Aktivieren" vor der Adsorption wurden die Proben $4\frac{1}{2}$ Stunden in vacuo bei 450°C ausgeheizt. Die Adsorptionstemperaturen waren im Bereich 250°C - 320°C. Abb.5 zeigt den Verlauf der Adsorption mit der Dotierung.

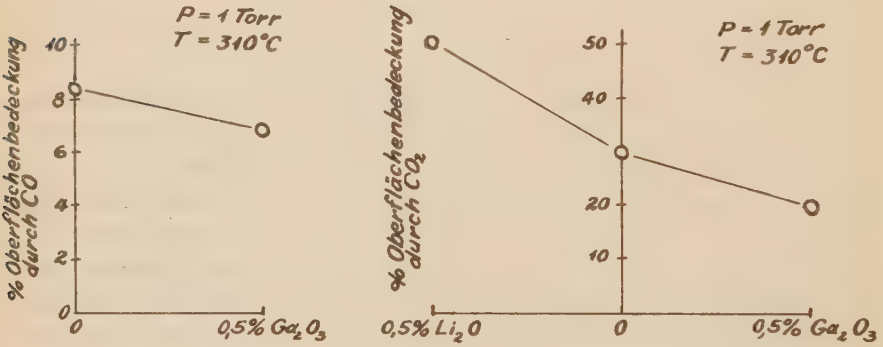


Abb.5: Chemisorption von Gasen auf dotiertem Zinkoxyd nach Hart & Sebba

Hart und Sebba betrachten CO_2 als Elektronakzeptor und CO als Elektrondonator; wenn man aber ihre Ergebnisse im Sinne des Bändermodells auswerten würde, so müßte man schließen, die beiden Gase wären Donatoren. Wir würden es jedoch, in Anbetracht der etwas niedrigen Ausheizungstemperatur, für wahrscheinlicher halten, daß beim Dotieren noch keine Festkörperreaktion stattgefunden hat, sondern daß die durch das Hydratationswasser bedingte Brönsted-Azidität maßgebend gewesen ist.

CIMINO, MOLINARI und CIPOLLINI (Lit.18) haben die Adsorption von H_2 auf ZnO gemessen, wiederum mit Li und Ga als Dotierungskationen. Die Herstellung der Proben war wie bei Hart und Sebba, nur wurde das dotierte ZnO bei 900°C gesin-

tert. Bei dieser Temperatur ist eine Diffusion der Dotierungsatome in das ZnO-Gitter eher möglich als bei 450°C. Die Autoren berichten, daß der Wasserstoff wesentlich weniger Affinität für das n-leitende (Ga-dotierte) Oxyd als für das undotierte und das Li-dotierte Oxyd zeigte.

II.2) Wassergehalt und Chemisorption:

In einer umfangreichen Arbeit hat KOBERSTEIN (Lit.19) versucht, die katalytischen Eigenschaften von γ-Al_2O_3 durch physikalisch-chemische Methoden zu kennzeichnen. Von den insgesamt acht Reaktionen, die er beobachtet hat, waren vier spezifisch dazu bestimmt, die Lewis- und Brönsted-Azidität zu messen. Er zieht den allgemeinen Schluß, daß der Hydratationszustand von entscheidender Bedeutung ist. Allerdings läßt sich Al_2O_3 außerordentlich schwer entwässern. Nach Koberstein's Befund zeigt das weitgehend dehydratisierte Al_2O_3 eine Affinität für Molekeln mit Donatoreigenschaften (Lewis-Basen), verliert aber diese Eigenschaft bei Rehydratisierung.

GIEMSER und RIECK (Lit.20) haben auf Grund von Ultrarotmessungen festgestellt, daß beinahe der ganze Wassergehalt von Al_2O_3 in der Form von OH^--Gruppen vorliegt. Diese Autoren konnten das Wachsen und Schwinden der OH^--Banden bei Hydratisierung und Dehydratisierung beobachten. Eine quantitative Bestimmung des oberflächlich gebundenen Wassers erfolgte durch PINES und HAAG (Lit.21). Sie haben Al_2O_3-Proben bei Temperaturen zwischen 400°C und 900°C gesintert, dann das restliche Wasser durch 4-stündiges Ausheizen bei 1250°C abgetrieben und den Gewichtsunterschied bestimmt. Nach ihren Ergebnissen ist die Oberflächenbedeckung ein Minimum bei einer Sintertemperatur von 800°C. (Daß die Bedeckung bei steigender Temperatur wieder größer wird, wäre darauf zurückzuführen, daß die spezifische Oberfläche ständig kleiner wird, während der H_2O-Inhalt ungefähr konstant bleibt.)

EISCHENS (Lit.22) hat den Zusammenhang zwischen Oberflächenwasser und NH_3-Adsorption auf Aluminium-Silizium-oxyd-Katalysatoren studiert. Er konnte zeigen, daß das Ultrarotspektrum des adsorbierten Ammoniaks die Banden von NH_3 und NH_4^+ aufweist, und zwar in einem Verhältnis, das von

dem Hydratationszustand der Oberfläche abhängt. Bei einer weitgehend getrockneten Oberfläche waren die NH_3-Banden (3,0μ und 6,1μ) stark, die NH_4^+-Banden (3,2μ und 6,9μ) schwach; bei einer Oberfläche, die der Luftfeuchtigkeit ausgesetzt worden war, zeigten die NH_4^+-Banden eine Zunahme auf Kosten der NH_3-Banden.

III. Experimenteller Teil

III.1) Materialien:

Für die vorliegenden Versuche wurde Al_2O_3 als adsorbierender Halbleiter gewählt. Die unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen hergestellten Al_2O_3-Proben wurden von den Herren A.BEER und J.FOITZICK freundlicherweise zur Verfügung gestellt. Die Vorbehandlung der Proben war wie folgt (Lit.23): Bayerit ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ im trigonalen Gitter) oder Böhmit ($Al_2O_3 \cdot H_2O$ im rhombischen Gitter) wurde auf 820°C erhitzt unter weitgehendem Entweichen des adsorbierten und chemisch gebundenen Wassers. Das entstandene Oxyd wies dann eine Gitterkonstante von 6,84 Å auf (röntgenographisch ermittelt) und wurde als γ-Al_2O_3 bezeichnet. (Einen Überblick über die komplizierten Verhältnisse bei dem Abbau von Aluminiumverbindungen gibt KALININA (Lit.24).) Die Dotierungsmetalle wurden in Form von Oxyden zugegeben und durch Verreiben verteilt. Das Al_2O_3 wurde dann in Tabletten bei einem Druck von 80 at. gepreßt und 15 Stunden bei 820°C gesintert. Die Tabletten, die eine Raumerfüllung von ungefähr 35% der idealen Dichte und eine spezifische Oberfläche von rund 100 m^2/g haben, wurden alle auf ihre elektrische Leitfähigkeit geprüft. Der regelmäßige Verlauf der gemessenen Leitfähigkeiten deutet darauf, daß die Fremdatome gleichmäßig in das Al_2O_3-Gitter eingebaut sind (s.Abb.6). Die bei dieser Temperatur stattfindende Dotierung wurde auf eine bei ungefähr 800°C beginnende Phasenumwandlung (γ-$Al_2O_3 \longrightarrow$ α-Al_2O_3) zurückgeführt. Die Tammann-Temperatur von α-Al_2O_3 ist ungefähr 1300°C. Der metastabile Schmelzpunkt von

γ-Al_2O_3 oder θ-Al_2O_3 dürfte viel niedriger liegen als der des α-Al_2O_3, seine Tammann-Temperatur kann daher bei 800°C durchaus erreicht sein. Man sieht, daß die zu den verschiedenen Dotierungsreihen gehörenden undotierten Proben nicht die gleiche Leitfähigkeit haben. Die Abweichungen sollen von kleinen Unterschieden im Ausgangsmaterial und in den Herstellungsbedingungen herrühren.

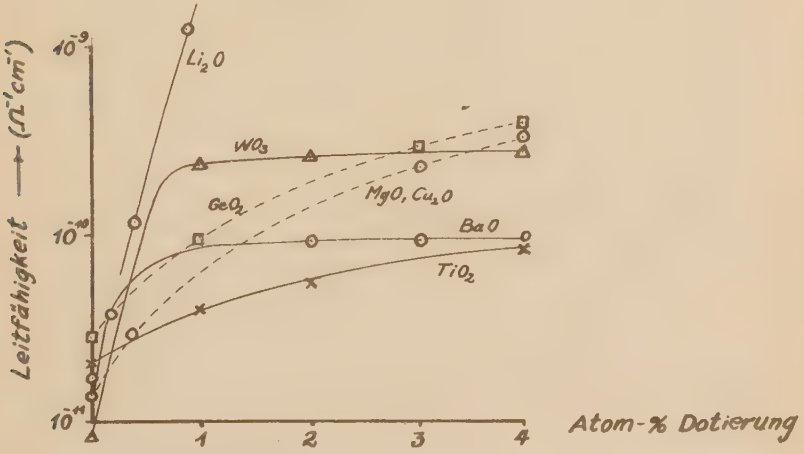


Abb.6: Leitfähigkeiten von dotierten Al_2O_3-Tabletten nach Foitzick.

Als Adsorptive wurden NH_3 (Lewis-Base) und BF_3 (Lewis-Säure) verwendet. Diese Gase wurden aus den von der BASF gelieferten Stahlflaschen entnommen. Das NH_3 wurde zur Entfernung von H_2O durch einen mit KOH gefüllten Trockenturm geleitet und wurde dann von flüchtigen Gasen befreit durch Ausfrieren mit flüssigem N_2 und Evakuieren auf 10^{-5} Torr. Das BF_3 ist nach Angabe der Herstellungsfirma 98% rein und enthält als Verunreinigungen Luft und SO_2. Ähnlich wie bei NH_3 wurden die flüchtigen Gase entfernt, und das etwa vorhandene Wasser wurde ausgeforen, indem man das BF_3 bei niedrigem Druck durch eine mit Trockeneis gekühlte Kühlfalle strömen ließ. Keine Maßnahmen wurden getroffen, um das SO_2 zu entfernen; es zeigte sich später, daß die chemisorbierten Mengen BF_3 groß genug waren, um störende Einflüsse des SO_2 zu unterdrücken.

III.2) Die Apparatur:

Die adsorbierten Gasmengen wurden gravimetrisch bestimmt. Zur Wägung diente eine elektromagnetische Mikrowaage (Elektrono-Modell) der Firma Sartorius, die eine Empfindlichkeit von 10^{-6} g hat und einen maximalen Gewichtsunterschied von 20 mg messen kann. Die Höchstlast ist 1 g. Wie diese Waage verwendet wurde, zeigt Abb.7.

Die Apparatur besteht im wesentlichen aus der Mikrowaage, einer Evakuierungsanlage, drei Gasvorratskolben von 5-liter Inhalt und drei Druckmeßgeräten. Mit der Quecksilberdiffusionspumpe konnte in wenigen Minuten bis zu einem Vakuum von 10^{-5} Torr ausgepumpt werden. Der MacLeod-Vakuummesser der Firma Heraeus diente zur genauen Messung von Drucken von 10^{-5} Torr bis 5 Torr. Mit dem Thermistorvakuummeter (Typ VM-T), ebenfalls der Firma Heraeus, konnte man den Druck im Bereich 10^{-2} Torr - 1 Torr an zwei Meßstellen laufend ablesen. In der Kühlfalle "F1" wurde das BF_3, das die Diffusionspumpe oder Vorpumpe hätte beschädigen können, durch Ausfrieren aufgefangen. Die Lastseite der Waage konnte durch einen verschiebbaren gewickelten Ofen geheizt werden, dessen Temperatur im Bereich 250°C - 750°C durch einen Fallbügelregler bis auf $\pm$ 3°C konstant gehalten werden konnte. Die Ofentemperatur wurde durch ein Nickel-Chrom-Nickel-Thermoelement gemessen. Die Ofentemperatur und der Waagerichtstrom (der Gewichtsänderung proportional) wurde durch einen ELNIK-Kompensatorschreiber registriert.

Die Sartorius-Waage kann als sehr empfindliches Gerät von vielen äußeren Einflüssen gestört werden, die falsche Gewichte vortäuschen (Lit.31). Es werden hier einige von diesen Störungen erörtert: Die Waage ist in der Vakuumausführung in einem Glasgehäuse montiert. Die Last und das Gegengewicht hängen in Quarzrohren. Bei Erhitzen und Evakuieren können an den inneren und äußeren Flächen des Gehäuses elektrostatische Ladungen entstehen - vermutlich auch am Waagebalken und an Waageschälchen -, und weil Quarz und Glas, ebenso wie trockene Luft, gute Isolatoren sind, besteht keine Möglichkeit für die Neutralisation der Ladungen. Um die Wirkung der hierdurch hervorgerufenen Coulombkräfte zu beseitigen, wurde das Quarzrohr, in dem die Last hängt, mit einer

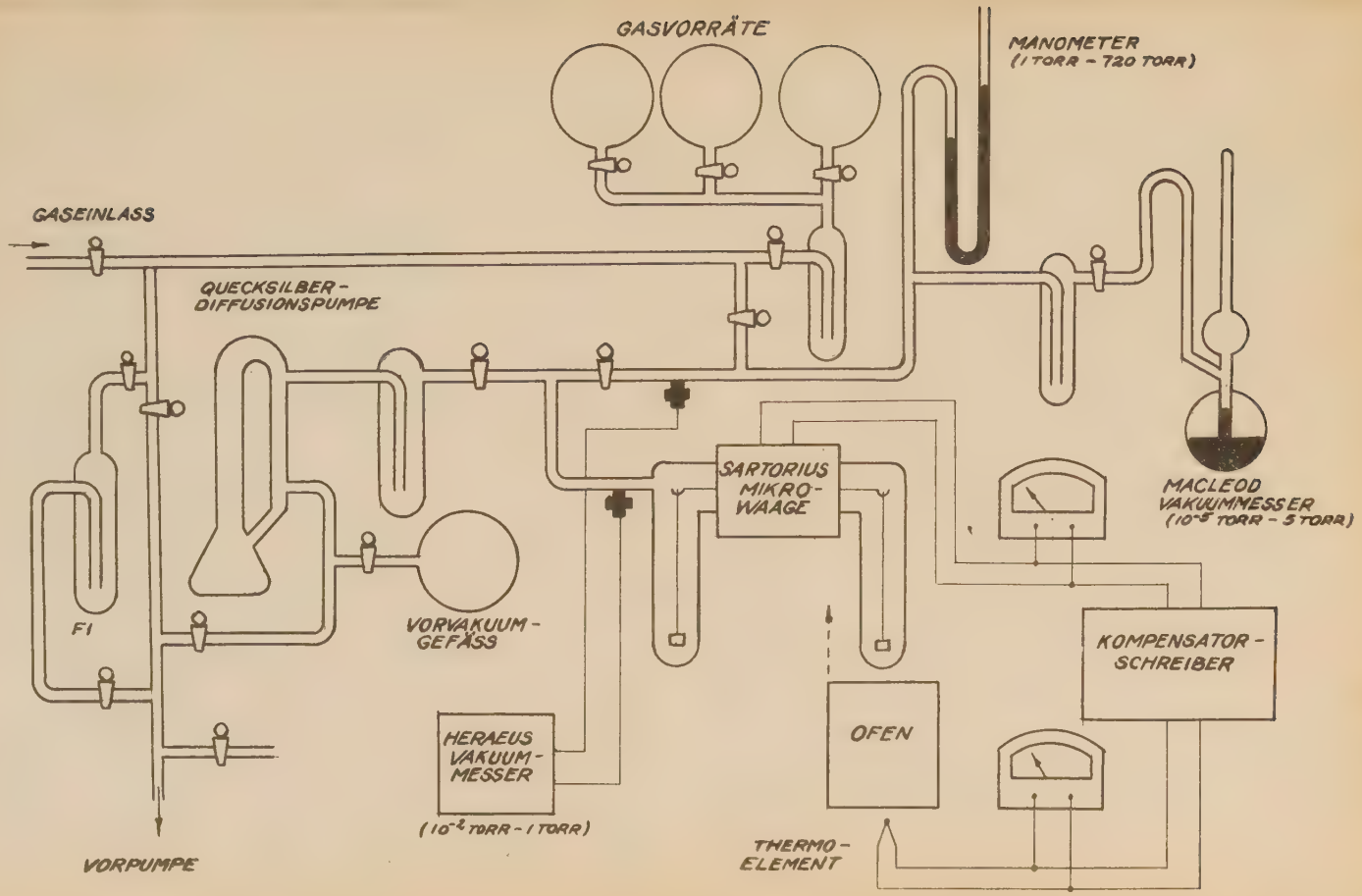


Abb. 7: Apparatur

leitenden Schicht versehen. Innen wurde es mit Hydrokollag angestrichen (einer wäßrigen Suspension von kolloidalem Graphit) und außen mit einer Platinierungspaste (Polierplatin 175, Degussa), die aus fein verteiltem Platin in einem organischen Bindemittel besteht. Die nach Verbrennung des Bindemittels entstandene Platinschicht wurde dann geerdet; eigentlich hätte die innere Graphitschicht auch geerdet werden müssen, aber dies wäre umständlich gewesen, und es zeigte sich ohnehin, daß die Störung auch ohne Erdung weitgehend behoben war. Entweder verhindert die Graphitschicht die Ionisierung überhaupt oder sie verteilt die Ladungen gleichmäßig über das ganze Rohr.

Die Radiometerkräfte rühren von der Zirkulation von Gasen in einem Raum her, wo Temperaturunterschiede bestehen. In der Sartorius-Waage sind diese Effekte im Druckbereich 10^{-2} Torr bis 1 Torr besonders groß, aber bei niedrigeren und höheren Drucken muß man sie nur bei sehr empfindlichen Messungen berücksichtigen.

Bei höheren Drucken kann Luftauftrieb von Bedeutung werden. Dieser ist der Gasdichte und dem Lastvolumen proportional und kann beseitigt werden, wenn man dafür sorgt, daß Last und Gegengewicht dasselbe Volumen haben und daß ferner das Gas in beiden Seiten der Waage auf derselben Temperatur ist.

III.3) Das Meßverfahren:

Mit einer Al_2O_3-Tablette in dem Lastschälchen wurde die Waage evakuiert und die Lastseite auf 700°C erhitzt, wobei der Druck unterhalb von 10^{-2} Torr gehalten wurde, um die Oxydation der Graphitschicht zu verhindern. Nach zweistündigem Ausheizen bei 700°C und einem Druck zwischen 10^{-4} und 10^{-5} Torr wurde die Lastseite auf 400°C abgekühlt und das zu adsorbierende Gas eingelassen. Das BF_3 wurde bei 30 Torr, das NH_3 bei 100 Torr adsorbiert. Nach zwei Stunden, als der Gewichtsanstieg weniger als 0,05 mg/Std. betrug, wurde das Gas mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, um zu sehen, ob bei einer etwaigen Reaktion flüchtige Gase entstanden waren. Dann wurde - immer noch bei 400°C - mit der Diffusionspumpe eine Stunde ausgepumpt; hierbei verlor die Tablette den desorbierten Anteil des adsorbierten Gases. Bei NH_3 war dieser

Verlust ungefähr 60% der Gesamtmenge, bei BF_3 nur 10%. Der Rest wurde dann als chemisorbiert betrachtet, also der Anzahl von aktiven Zentren proportional.

Die Oberflächen der Proben wurden mittels der B.E.T.-Methode gemessen.

III.4) Die B.E.T.-Methode zur Messung von Oberflächen:

Bei der physikalischen Adsorption eines Gases an einer idealen Oberfläche, auf der die Adsorptionsenergie überall gleich ist, gilt die Langmuir-Gleichung, vorausgesetzt, daß zwischen den Molekeln des Gases keine intermolekularen Kräfte vorhanden sind und daß ferner die Adsorptionskräfte schon bei der ersten Schicht gesättigt sind. Sie lautet:

$$v = \frac{v_m \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p}$$

(v = adsorbierte Gasmenge
v_m = Menge einer monomolekularen Schicht
p = Gasdruck
b = Konstante).

Im Falle einer reellen (oft sehr porösen und zerklüfteten) Oberfläche und eines reellen Gases mit intermolekularen (van der Waal'schen) Kräften können sich mehrmolekulare Schichten bilden, und zwar wächst die Bedeckung nicht überall gleichmäßig, sondern es bilden sich in den Poren, wo wegen der Oberflächenkrümmung die Adsorptionswärme grüßer ist, schon mehrmolekulare Schichten, bevor die restliche Oberfläche einfach bedeckt ist. Für diesen allgemeinen Fall haben BRUNAUER, EMMETT und TELLER (Lit.25) eine Relation, die sogenannte B.E.T.-Gleichung, aufgestellt:

$$v = \frac{v_m c x}{1-x} \cdot \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1 + (c-1)x - cx^{n+1}}$$

(v = adsorbierte Gasmenge
v_m = Menge einer monomolekularen Schicht
c = Funktion der Temperatur, Adsorptionswärme, usw.
n = Anzahl von adsorbierten Schichten
$x = p/p_o$
p = Gasdruck
p_o = Dampfdruck des Gases bei der Adsorptionstemperatur).

Bei n = 1 ist diese Gleichung mit der Langmuir-Gleichung identisch. Für den Fall eines realen Gases sind für n keine Grenzen gesetzt, d.h. mit anderen Worten, das Gas läßt sich verflüssigen; bei Adsorption auf einer porösen Oberfläche ist dann n nur durch die Porenradien begrenzt. Wenn also eine Oberfläche keine engen Poren hat, kann n sehr groß werden. Unter der Bedingung $x = p/p_o \ll 1$, $n = \infty$ nimmt die B.E.T.-Gleichung folgende Grenzform an:

$$\frac{p}{v(p-p_o)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \cdot \frac{p}{p_o} \quad .$$

Wenn man nun die Größe $\frac{p}{v(p-p_o)}$ gegen p/p_o aufträgt, so erhält man eine Gerade mit der Neigung $\frac{c-1}{v_m c}$ und dem Ordinatenabschnitt $\frac{1}{v_m c}$; v_m ergibt sich dann als die reziproke Summe dieser zwei Größen.

Bei unseren Oberflächenmessungen wurde N_2 bei seiner Siedetemperatur adsorbiert. Dazu tauchten die beiden Seiten der Waage in Dewargefäße mit flüssigem N_2. Die Drucke bewegten sich zwischen 0,05 p_o und 0,3 p_o, wobei in diesem Falle p_o dem Atmosphärendruck gleich ist. Aus den Werten für v_m wurden dann die spezifischen Oberflächen berechnet unter der Annahme, daß jede N_2-Molekel eine Fläche von 16,2 $Å^2$ beansprucht.

Die kleinste Oberfläche, die man mittels der Sartorius-Mikrowaage messen kann, ist durch den kleinsten meßbaren Gewichtsunterschied bestimmt. Es sei als praktischer Grenzwert 10^{-5}g gesetzt. Dieses Gewicht entspricht bei adsorbiertem Stickstoff einer Oberfläche von 350 cm^2. Mit der volumetrischen Methode und Stickstoff als Adsorptiv kann man keine Oberfläche kleiner als einige Quadratmeter einwandfrei bestimmen (Lit.26). Man sieht daraus, daß diese Mikrowaage ein hochempfindliches Gerät für Oberflächenmessungen ist.

III.5) Fehlerdiskussion:

Die Adsorptionsdrucke bewegten sich im Bereich 28 - 33 Torr für BF_3 und 96 - 104 Torr für NH_3. In diesen Bereichen ist keine Abhängigkeit der Chemisorption vom Druck meßbar.

Die Chemisorptionsisobaren zeigen bei einer Temperatur von 400°C eine Neigung der Oberflächenbedeckung von $-\frac{0,05\%}{°C}$

für NH_3 und wegen noch nicht völlig erreichten Gleichgewichts eine Neigung von $+\frac{0,2\%}{^oC}$ für BF_3. Die Adsorptionstemperatur wurde innerhalb $\pm 3^oC$ konstant gehalten; dieser Temperaturunterschied führt also zu Ungenauigkeiten von $3^o \times \frac{0,05\%}{^oC} = 0,15\%$ in der Oberflächenbedeckung von NH_3 und $3^o \times \frac{0,2\%}{^oC} = 0,6\%$ in der Oberflächenbedeckung von BF_3.

Der ungenauste Schritt in der Messung der spezifischen Oberflächen war die Ermittlung der Neigung der B.E.T.-Kurven. Je nach dem Ziehen der Gerade durch die aufgetragenen Punkte konnte man einen Fehler von rund 2 m^2/g, also $\pm$ 2% in der spezifischen Oberfläche einführen. (Eine viel genauere Messung wäre natürlich möglich gewesen, aber für unsere Zwecke reicht eine Genauigkeit von 2%.)

IV. Vorversuche

IV.1) Adsorption auf Zinkoxyd:

Es war vorgesehen, Adsorptionsmessungen mit dotiertem ZnO als Adsorbens zu machen, und zwar als Ergänzung zur Arbeit von SCHWAB und BLOCK (Lit.5), die für dotiertes ZnO einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der elektrischen Leitfähigkeit und der katalytischen Wirksamkeit bei der CO-Oxydation feststellen konnten. Zu diesem Zweck benützten wir ein ZnO-Pulver von höchster Feinheit von der Zinkweißforschungsgesellschaft, Oberhausen/Rhld. Das Pulver hat eine spezifische Oberfläche von rund 4 m^2/g. Es scheiterte jedoch jeder Versuch, brauchbare dotierte Proben herzustellen, daran, daß die Oberfläche während des Sinterns auf weniger als 1 m^2/g zusammenschrumpfte. Nachdem die Mikrowaage mit höchstens 1 g belastet werden darf, war die gesamte adsorbierende Oberfläche so klein, daß die Gewichte des adsorbierten NH_3 kaum außerhalb der Fehlergrenze waren. (In diesem Falle wäre ein volumetrisches Verfahren zur Messung des adsorbierten Gases besser, denn so könnte man beliebig viel Adsorbens benützen.)

Wir konnten beiläufig die Ergebnisse von Hart und Sebba bei der Adsorption von CO_2 auf ZnO qualitätiv bestätigen (s. Seite 8). Die große spezifische Oberfläche des noch ungesinterten ZnO-Pulvers gestattete uns genaue Meßwerte, aber nachdem wir unsere Aufmerksamkeit auf dotierte Fest-

körper und Lewis-Azidität gerichtet hatten, betrachteten wir die Methode von Hart und Sebba als für unsere Zwecke ungeeignet.

IV.2) Ermittlung der günstigsten Meßtemperatur:

Es wurde zunächst eine Meßreihe durchgeführt, in der NH_3 bei 250°C an dotierten und undotierten Al_2O_3-Tabletten adsorbiert wurde. Die Oberflächenbedeckung betrug ungefähr 15%, jedoch war keine Abhängigkeit von der Dotierung vorhanden. Darauf wurde beschlossen, auf eine möglichst hohe Temperatur überzugehen. Der erste Versuch bei 450°C hatte als Ergebnis einen fortschreitenden Gewichtsverlust der Tablette unter Verbrauch des NH_3 und Entstehung eines flüchtigen Gases, welche Erscheinungen auf eine Reduktion des Al_2O_3 deuten. Deshalb wurde 400°C als Adsorptionstemperatur gewählt; bei dieser Temperatur war in den meisten Fällen keine chemische Reaktion zu bemerken.

V. Meßergebnisse und Diskussion:

V.1) Spezifische Oberflächen:

Die spezifischen Oberflächen der Proben sind in Abb.8 u. 9 aufgetragen. Für die Aluminiumoxyde betragen die Oberflächen um rund 100 m^2/g, oder 10^4 m^2/Mol Al_2O_3. Dies bedeutet, daß 10% aller Atome an der Oberfläche sitzen. Ein derartiges Verhältnis von Oberfläche zu Volumen finden wir z.B. bei einem sphärischen Kristallfragment mit einem Durchmesser von 60 Gitterkonstanten oder bei einem langen vierkantigen Prisma, dessen Kantenabstand 40 Gitterkonstanten ist. Bei einer so lockeren Struktur werden offenbar die Halbleitereigenschaften mehr durch die Oberflächenzustände als durch die Verhältnisse im Inneren des Kristalls bestimmt; es ist sogar sehr fraglich, ob das Bändermodell überhaupt noch Gültigkeit hat.

V.2) Allgemeines zu den Meßergebnissen:

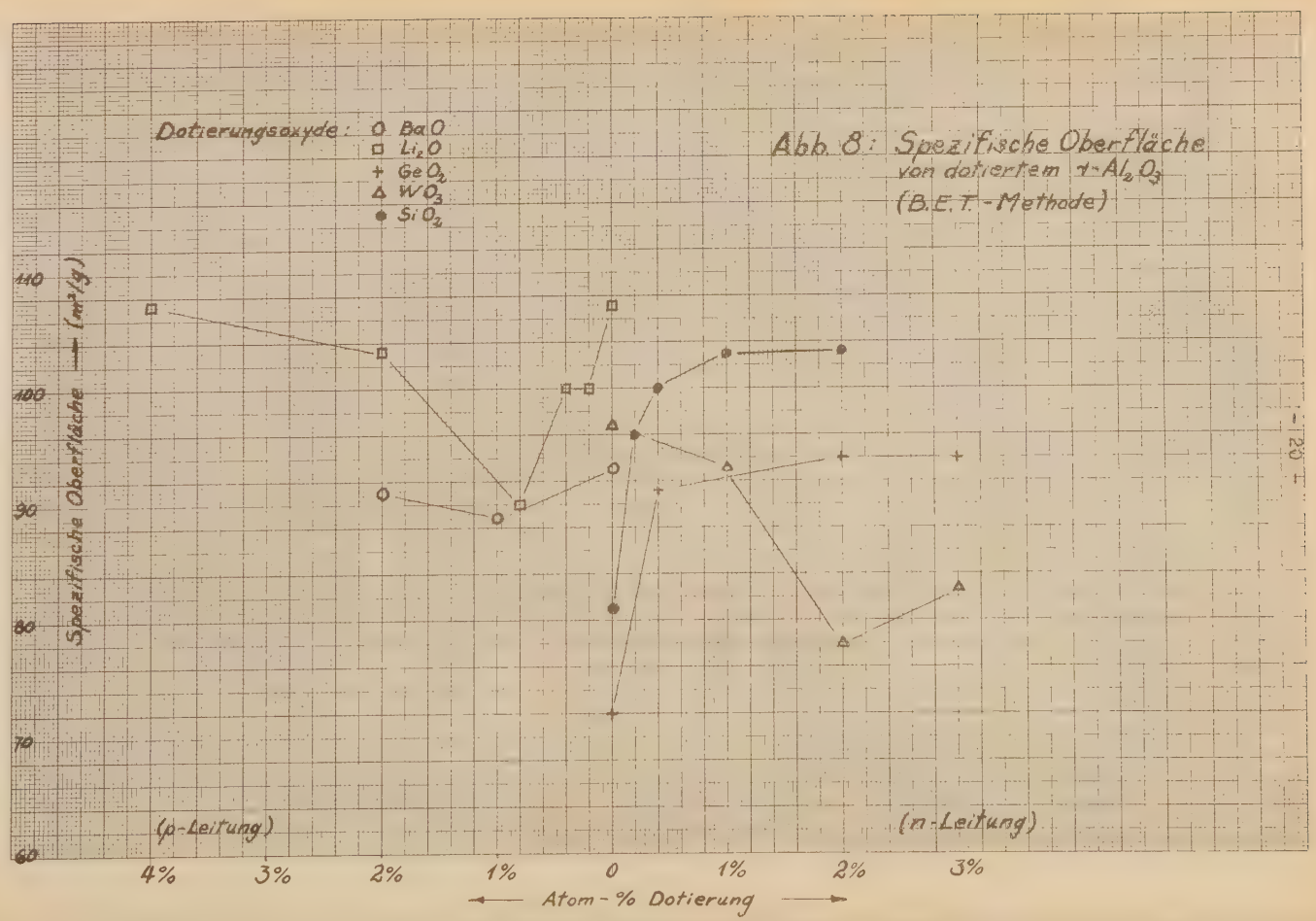
In zwei Fällen wurden chemische Reaktionen angedeutet: Bei Cu_2O-Dotierung und NH_3 als Adsorptiv war die Adsorption mit einem Gewichtsverlust verbunden, und bei Li_2O-Dotierung und BF_3 trat eine Gewichtszunahme ein, die keine Neigung zeigte, sich einem Gleichgewicht anzunähern.

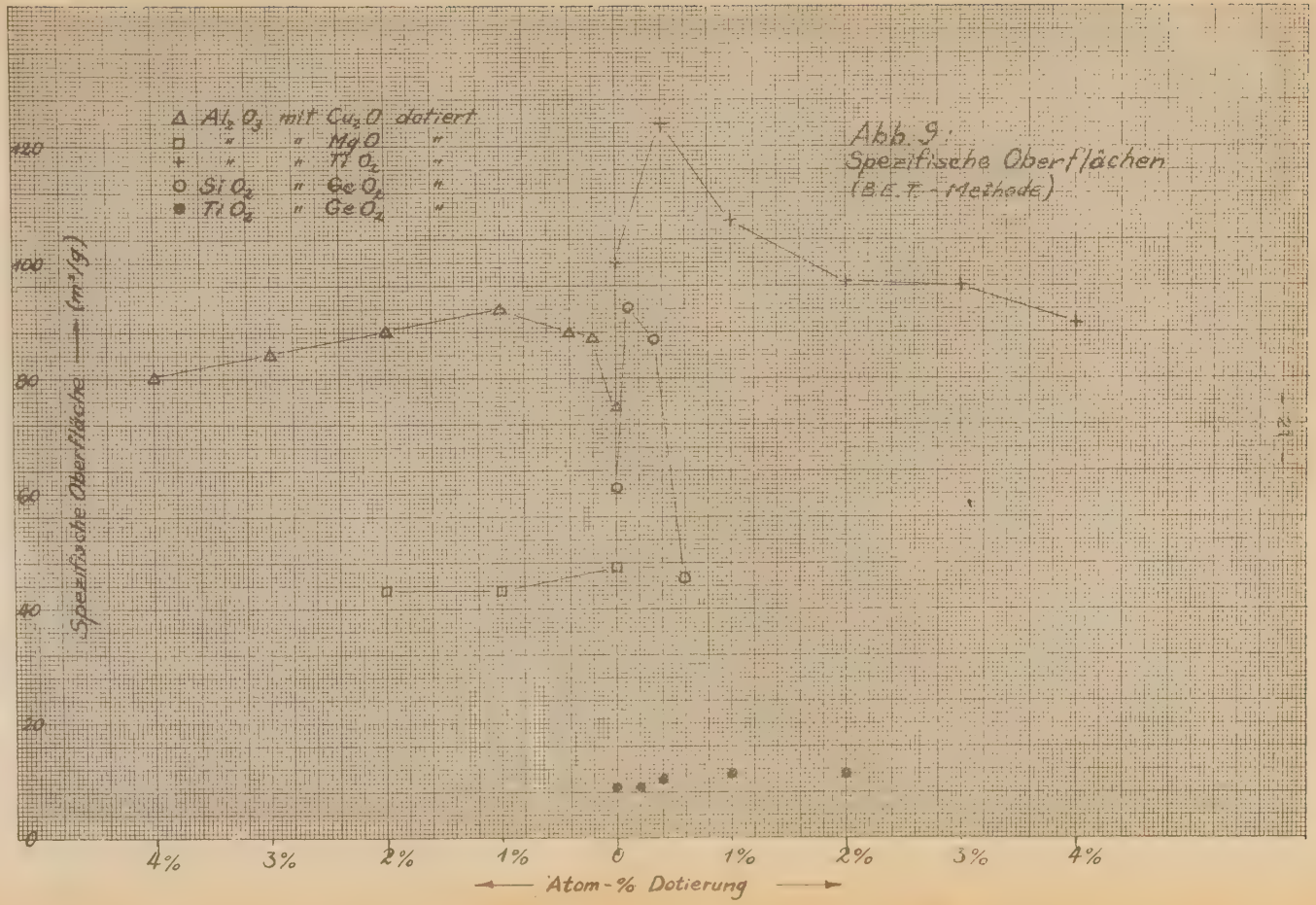
Es wurde das Verhältnis der Anzahl der Mole des chemisorbierten Gases zu der Anzahl der Mole N_2 in einer monomolekularen Schicht berechnet. Der Einfachheit halber wurden die Ergebnisse als "% Oberflächenbedeckung" ausgedrückt. Hierbei wurde die Annahme gemacht, daß eine chemisorbierte BF_3-Molekel dieselbe Fläche wie eine physikalisch adsorbierte N_2-Molekel beansprucht. Bei der Berechnung der Fläche einer physikalisch adsorbierten N_2-Molekel am Stickstoffsiedepunkt wird dem adsorbierten N_2 eine Entropie zugeteilt, die der Entropie des flüssigen Stickstoffs entspricht. Dies ergibt eine Fläche von 16,2 $Å^2$ pro Molekel. Das chemisorbierte BF_3 wird wahrscheinlich nur noch Schwingungsfreiheitsgrade besitzen und wird dementsprechend viel weniger Platz brauchen, zumal die BF_3-Molekel sehr klein ist (B-F = 1,3Å, F-F = 2,2Å) (Lit.29). In Abb.10 und Abb.11 sind die Oberflächenbedeckungen aufgetragen.

Die verwendeten Al_2O_3-Proben waren aus Bayerit gewonnen, mit Ausnahme der mit MgO dotierten Proben, die aus Böhmit hergestellt wurden. Der Unterschied macht sich deutlich bemerkbar bei der BF_3-Chemisorption, wo eine mehr als 100%-ige Bedeckung vorzuliegen scheint. Der Grund dafür liegt in der im vorigen Paragraphen erwähnten vereinfachenden Annahme über den Platzbedarf der BF_3-Molekeln.

An den Adsorptionsthermen ist sonst auffallend

1) der 10-fach größere Bedeckungsgrad bei BF_3 gegenüber NH_3.
2) der Verlauf der Bedeckung mit der Dotierung, und
3) die (allerdings schwach ausgeprägten) Maxima in den Kurven für NH_3-Adsorption auf den Ge- und Si-dotierten Aluminiumoxyden. Zur Deutung dieser Ergebnisse kann man folgende Daten berücksichtigen: die Leitfähigkeiten der Al_2O_3-Proben, die Kristallstruktur und Oberflächenorientierung des Al_2O_3 und der Dotierungssubstanzen, die chemische Natur der Dotie-


Dotierungsoxyde: ○ BaO □ Li_2O + GeO_2 △ WO_3 ● SiO_2
Abb. 8: Spezifische Oberfläche von dotiertem γ-Al_2O_3 (B.E.T.-Methode)
Spezifische Oberfläche ——— (m^2/g)
110
100
90
80
70
60
(p-Leitung)
(n-Leitung)
4% 3% 2% 1% 0 1% 2% 3%
← Atom-% Dotierung →
- 20 -


Δ Al_2O_3 mit Cu_2O dotiert
□ " " MgO "
+ " " TiO_2 "
○ SiO_2 " CeO_2 "
● TiO_2 " GeO_2 "
Abb. 9:
Spezifische Oberflächen
(B.E.T.-Methode)
Spezifische Oberfläche ——— (m^2/g)
120
100
80
60
40
20
0
4%
3%
2%
1%
0
1%
2%
3%
4%
Atom-% Dotierung

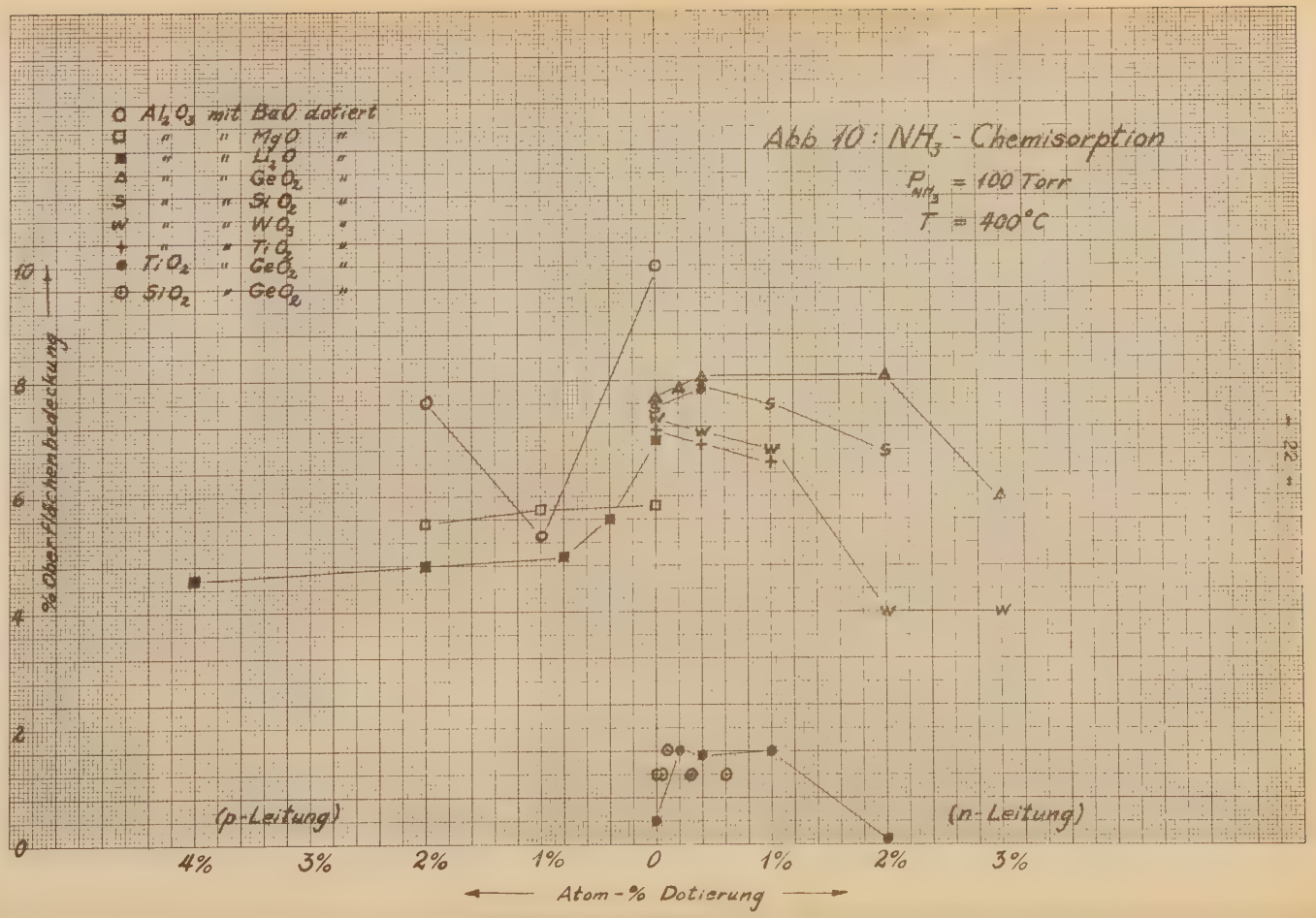
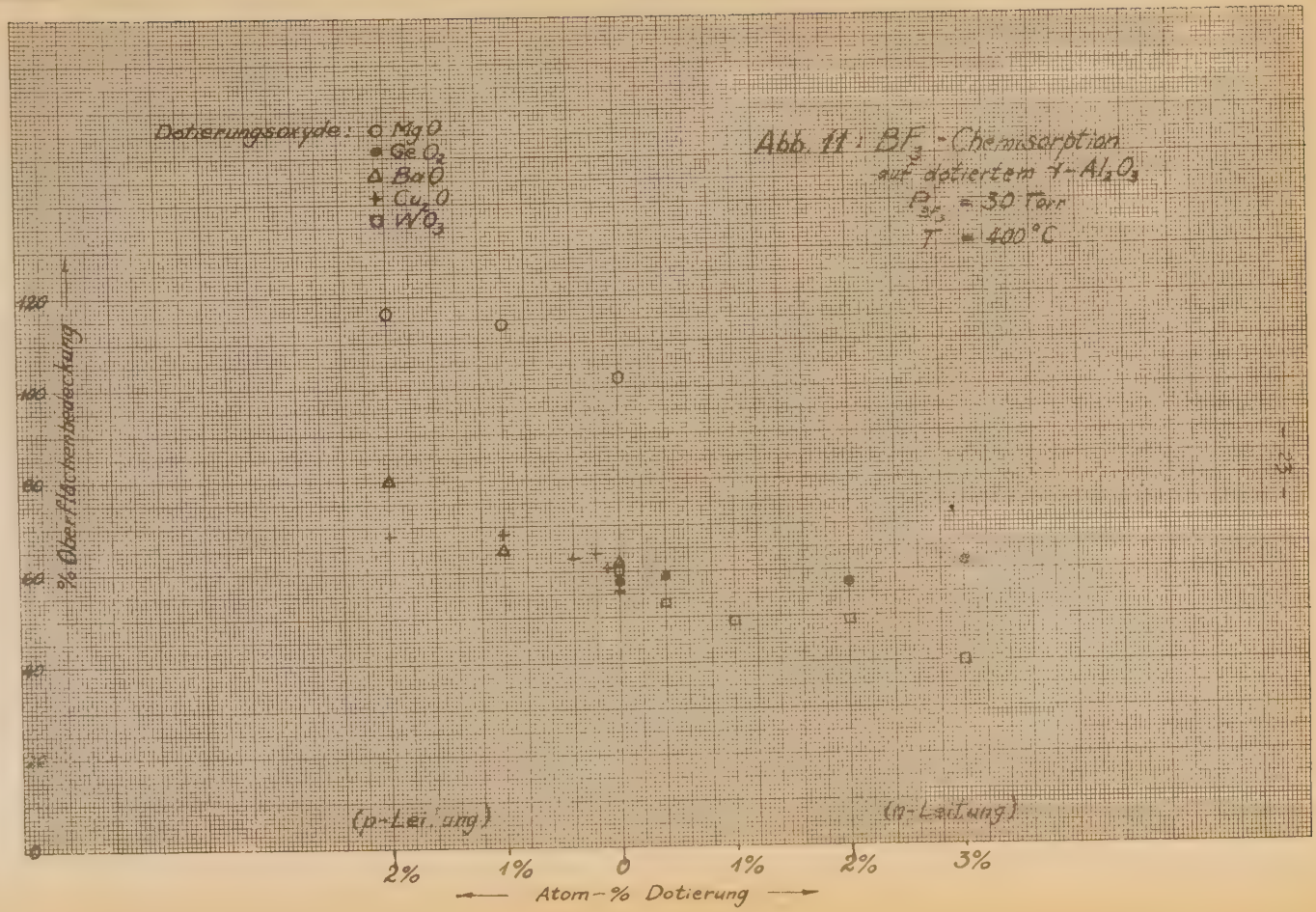


Abb 10 : NH_3 - Chemisorption
P_{NH_3} = 100 Torr
T = 400°C
○ Al_2O_3 mit BaO dotiert
□ " " MgO "
■ " " Li_2O "
△ " " GeO_2 "
S " " SiO_2 "
W " " WO_3 "
+ " " TiO_2 "
● TiO_2 " GeO_2 "
⊙ SiO_2 " GeO_2 "
% Oberflächenbedeckung
10
8
6
4
2
0
4%
3%
2%
1%
0
1%
2%
3%
(p-Leitung)
(n-Leitung)
Atom-% Dotierung


Dotierungsoxyde: ○ MgO
● GeO2
△ BaO
+ Cu2O
□ WO3
Abb. 11: BF3-Chemisorption
auf dotiertem γ-Al2O3
PBF3 = 30 Torr
T = 400 °C
% Oberflächenbelegung
120
100
80
60
40
20
0
(p-Leitung)
(n-Leitung)
2%
1%
0
1%
2%
3%
Atom-% Dotierung

rungssubstanzen, die Radien der betreffenden Ionen, die Raumerfüllung und Oberfläche des Al_2O_3 in Abhängigkeit von der Dotierung, sowie Härte, Schmelzpunkt, hygroskopischen Charakter, Kristallitgröße und Elektronegativität der beteiligten Substanzen.

V.3) Die Adsorption von BF_3:

Das BF_3 ist zum Teil sehr fest gebunden. Eine undotierte Al_2O_3-Tablette, die bei 400°C eine Oberflächenbedeckung von 66% hatte, war nach einstündigem Evakuieren bei 700°C noch zu 25% bedeckt. Diese Chemisorption ist offenbar mit der Reaktion verknüpft, die nach TOPCHIEV (Lit.29) bei 450°C verläuft:

$$Al_2O_3 + 2BF_3 \longrightarrow 2\ AlF_3 + B_2O_3.$$

Man sieht an den Isothermen für BF_3, daß eine Zunahme von 1% der Dotierung eine Änderung bis zu 10% der adsorbierten Menge bewirkt, und daß ferner der Verlauf entgegengesetzt zu dem ist, der von der Dotierungstheorie her zu erwarten wäre. Hier scheint vielmehr das eigene chemische Verhalten der Dotierungsoxyde maßgebend zu sein: Die niederwertigen Metalloxyde (MgO, BaO, Cu_2O), die immer als Basen auftreten, können mit dem BF_3 reagieren, während die höherwertigen sauren Metalloxyde (WO_3, GeO_2) vergiftend für die Chemisorption wirken. Im Hinblick auf die Möglichkeit, daß die Präparate nicht völlig entwässert sind, könnte man annehmen, daß es an der Oberfläche OH^--Gruppen gibt, im Sinne der Modelle von Danforth oder Tamele. Demnach wäre die Chemisorption von BF_3 gleichbedeutend mit einer chemischen Reaktion wie etwa der Bildung von Salzen der Oxyfluorborsäure:

$$Ba(OH)_2 + 2BF_3 \longrightarrow Ba(OHBF_3)_2.$$

Eine entsprechende Reaktion könnte mit den sauren Oxyden nicht stattfinden. Demnach würde eine Dotierung mit GeO_2 oder WO_3 zu einer Verminderung der reaktionsfähigen Oberfläche führen.

Eine gleichmäßige Dotierung von 1% würde bedeuten, daß 1% der Oberfläche aus Fremdatomen besteht. Hier aber deuten

die großen Unterschiede der Chemisorption darauf hin, daß nicht das ganze Dotierungsoxyd in das Al_2O_3-Gitter eingebaut wird, sondern daß ein Teil davon an der Oberfläche bleibt, unter Bildung von Phasen beliebiger Zusammensetzung. Nach HÜTTIG (Lit.30) ist ja der erste Schritt in einer Festkörperreaktion zwischen zwei Oxyden das Fließen des beweglicheren Oxyds über die Oberfläche des weniger beweglichen Oxyds. Eine einfache Rechnung zeigt, daß 1 Mol-% Dotierungsoxyd dazu reichen würde, um ungefähr 1/5 der Al_2O_3-Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht zu bedecken.

V.4) Die Adsorption von NH_3:

Die Oberflächenbedeckungen der undotierten Proben betragen ungefähr 7%. Nachdem eine monomolekulare Stickstoffschicht einer Oberflächendichte von $6{,}3 \cdot 10^{14}$ N_2-Molekeln pro cm^2 entspricht, hat eine 7%-ige Bedeckung eine Dichte von rund $5 \cdot 10^{13}$ pro cm^2. WEBB (Lit.27) hat aus Messungen von NH_3-Adsorption eine Oberflächendichte der sauren Stellen von $1 \cdot 10^{14}$ pro cm^2 berechnet, und PINES und HAAG (Lit.21) fanden durch Titration mit n-Butylamin eine Dichte von 1 - $2{,}5 \cdot 10^{13}$ pro cm^2. Unsere Werte sind also größenordnungsmäßig in Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen.

Bei Dotierungen mit niederwertigen Kationen kann der Verlauf der Chemisorption entsprechend der Deutung bei BF_3 auch durch die Basizität der Dotierungsoxyde erklärt werden. Die Adsorptionskurven bei höherwertigen Dotierungskationen müssen auf andere Weise gedeutet werden, insbesondere die Kurvenmaxima bei GeO_2 und SiO_2. Um zu sehen, ob diese Erscheinung eine spezifische Eigenschaft dieser Dotierungssubstanzen ist, wurde eine Dotierung von Kieselgel oder TiO_2 mit GeO_2 vorgenommen. Damit sollte eine elektronische Dotierung ausgeschlossen werden, weil die Kationen alle gleichwertig sind. Als Grundsubstanzen wurden TiO_2 (Riedel de Haen chem. rein) und ein oberflächenreiches Kieselgel $SiO_2 \cdot nH_2O$ (mit $n < 1$) gewählt. Diese wurden mit den entsprechenden Mengen GeO_2 15 Minuten lang in einem Achatmörser verrieben. Das Pulver wurde bei einem Druck von 30 at. in Tabletten ge-

preßt und 8 Stunden bei 900°C an der Luft gesintert.

Die spezifischen Oberflächen und die NH_3-Chemisorption für die Proben mit vierwertigen Kationen sind in Abb.9 und Abb.10 dargestellt. Man sieht daraus, daß obwohl die auf dotierten Si- und Ti-Oxyden adsorbierten Mengen sehr klein sind, sie ein Maximum durchlaufen wie bei Al_2O_3. Auffällig ist auch die Zunahme der spezifischen Oberfläche des SiO_2 bei kleinen Dotierungen gegenüber dem undotierten Oxyd.

Nun haben wir in SiO_2 (bzw. GeO_2) und Al_2O_3 genau die Bestandteile eines Zeoliths, und es stellt sich heraus, daß unsere Kurvenmaxima tatsächlich gewissen Erscheinungen analog sind, die in vorangegangenen Arbeiten an Zeolithen beobachtet worden sind. In einer Untersuchung über die Azidität von Katalysatoren haben MILLIKAN, MILLS und OBLAD (Lit.14) künstliche Zeolithe aus Mischungen von Silizium- und Aluminiumoxydgelen hergestellt. Zu Mischlösungen von $Al(OH)_3$ und Kieselsäure mit verschiedenen Prozentsätzen Al^{+++} gaben sie jeweils diejenige Menge Na^+ zu, die nötig war, um das pH auf 7 zu bringen. Diese Menge darf nach den Autoren als Maß für die Azidität der Lösung genommen werden. Die Azidität zeigte folgenden Verlauf: Bei 0% Al^{+++} ist die Lösung neutral; dann steigt die Azidität mit wachsendem Al^{+++}-Gehalt auf ein Maximum bei 30% Al^{+++} und fällt wieder auf pH 7 bei 100% $Al(OH)_3$. Die weitere Behandlung der Mischgele bestand in Entwässerung, Austausch des Na^+ mit NH_4^+ und Sinterung unter Entweichen von H_2O und NH_3. Die entstandenen Substanzen hatten dann die Struktur eines Zeoliths mit gebundenen H^+-Ionen. Jedes Mol desorbierten Ammoniaks entspricht einem Mol Na^+ unter der Annahme, daß der NH_4-Austausch vollständig verläuft.

Nachdem wir den entgegengesetzten Vorgang, die Adsorption von NH_3, beobachten und eine ähnliche Abhängigkeit vom Ge- bzw. Si-Gehalt feststellen, dürfen wir annehmen, daß auch in unserem Falle kleine Mengen einer zeolithähnlichen Struktur mit assoziierten H^+-Ionen vorliegen, die während des Sinterns des nicht völlig entwässerten Oxydgemisches entstanden sind. Eine weitere Bestätigung dieser Hypothese finden wir in dem Verlauf der spezifischen Oberflächen bei den Ge- und Si-do-

tierten Al-Oxyden. KALIKO, NIKITIN und FEDOTOVA (Lit.28) weisen nämlich darauf hin, daß die spezifischen Oberflächen von Katalysatoren aus Al-Si-Mischgelen erheblich größer sind als die Summe der Oberflächen der einzeln behandelten Al_2O_3 und SiO_2.

V.5) Reaktionen der Dotierungsoxyde mit BF_3 und NH_3:

Um zu sehen, wie sich die Dotierungsoxyde und die Adsorptivgase chemisch verhalten, wurden Adsorptionsversuche mit einigen reinen Dotierungsoxyden als Adsorbentien durchgeführt. Die Oxyde in Pulverform wurden behandelt wie unter "Meßverfahren" (Seite 14). Ein Anstieg oder Abnahme des Gewichts ohne Eintreten eines Gleichgewichts wurde als Andeutung einer stöchiometrischen Reaktion betrachtet. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

	Spezifische Oberfläche	Reaktion mit BF_3	Reaktion mit NH_3
TiO_2	10 m^2/g		1% Bedeckung
Cu_2O	3 m^2/g	15% Bedeckung	chem. Reaktion Gewichtsverlust
GeO_2	4 m^2/g	30% Bedeckung	
MgO	15 m^2/g	chem. Reaktion Gewichtszunahme	
SiO_2	60 m^2/g		1% Bedeckung

Tabelle I.

Diese Ergebnisse stimmen im allgemeinen mit den anderen Adsorptionsdaten überein. Daß sich BF_3 und Cu_2O so indifferent verhalten, steht allerdings im Widerspruch zu dem Adsorptionsisotherm für das Cu-dotierte Al_2O_3. Wenn man dazu den Verlauf der spezifischen Oberfläche in Betracht zieht, so sieht man, daß die Cu-Dotierung ähnliche Effekte wie die Ge-Dotierung

hervorruft. Dem Anschein nach ist bei dieser Dotierung eine "Struktur-Base" entstanden.

Der Versuch, etwas über die Elektronenstruktur von dotierten Halbleitern zu erfahren, ist also dadurch nicht völlig erfolgreich geworden, daß nicht die ganzen Dotierungsoxyde in das Al_2O_3 eingebaut wurden. Es ist klar, daß bei dieser Methode des Dotierens (Verreiben im trockenen Zustand und Erhitzen) die Verteilung des Dotierungsoxyds unter das Aluminiumoxyd von der Härte und Korngröße abhängen wird. Wünschenswert wäre es, das Experiment zu wiederholen mit Aluminiumoxyden, die nicht mit überschüssigen Dotierungsoxyden verunreinigt sind.

V.6) Entwässerungsversuch:

Um die Rolle des oberflächlich gebundenen Wassers bei der Chemisorption zu prüfen, wurde ein Versuch durchgeführt, in dem eine Al_2O_3-Probe bei immer höheren Temperaturen ausgeheizt wurde, unter der Annahme, daß die Gewichtsabnahme einen Verlust an Wasser darstellte. Dazu wurde eine undotierte Al_2O_3-Tablette (die, wie alle anderen Al_2O_3-Proben, im Gleichgewicht mit der Luftfeuchtigkeit war) zunächst 2 Stunden bei einem Druck zwischen 10^{-4} und 10^{-5} Torr und einer Temperatur von 550°C ausgeheizt. Dann wurde NH_3 adsorbiert, wie unter "Meßverfahren". Dieser Prozess wurde bei Entwässerungstemperaturen von 600°, 650°, 700° und 740°C wiederholt, wobei jedes Mal das vorher adsorbierte NH_3 quantitativ desorbiert wurde. Abb.12 zeigt, daß, obwohl die Tablette während dieses Verfahrens erheblich an Gewicht verlor, ihre Fähigkeit, NH_3 zu adsorbieren, keine bedeutende Änderung erlitt. Ob die Zunahme an chemisorbiertem NH_3 bei einer Aktivierungstemperatur von 740° eine gleichsinnig weiterreichende Tendenz anzeigt, konnte nicht überprüft werden, da die Ausheizanlage für höhere Temperaturen nicht verwendbar war.

Das Experiment wurde für BF_3 wiederholt, wobei eine frische Al_2O_3-Probe für jeden Punkt benützt werden mußte, weil das BF_3 nicht unter 700°C wieder desorbiert werden kann. In Abb.12 sieht man, daß die fortschreitende Entwässerung neue aktive Stellen für die BF_3-Chemisorption erzeugt hat.

Es sind also dem Anschein nach nicht Brönsted-Säuren und -Basen, die die BF_3- und NH_3-Chemisorption bedingen, sondern Lewis-Säuren und -Basen.

V.7) Sukzessive Adsorption von BF_3 und NH_3:

Eine undotierte γ-Al_2O_3-Tablette wurde 2 Stunden bei 700°C ausgeheizt, dann wurde NH_3 bei 400°C und 100 Torr adsorbiert. Nach 2 Stunden Reaktionszeit und 1-stündigem Evakuieren wurde BF_3 bei 400°C und 30 Torr adsorbiert. Eine zweite undotierte Tablette (aus derselben Dotierungsreihe) wurde dann nur mit BF_3 behandelt, und der Unterschied in den Oberflächenbedeckungen ermittelt. Auf diese Weise wurden zwei Probenpaare gemessen; die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Probe	NH_3-Bedeckung	BF_3-Bedeckung	Unterschied in BF_3-Bed.
A302	8,6%	64%	5%
A297	0	69%	
A244	8,5%	60%	5%
A243	0	65%	

Tabelle 2: Vergiftung der BF_3-Chemisorption durch NH_3

Die Oberfläche scheint also zu 5% aus Zentren zu bestehen, die sowohl BF_3 als auch NH_3 chemisorbieren können.

In einem zweiten Versuch wurden die Gase in umgekehrter Reihenfolge adsorbiert. Zuerst wurde BF_3 bei 400°C und 30 Torr adsorbiert. Nach Evakuieren betrug die Oberflächenbedeckung 60%. Die Temperatur wurde auf 600°C erhöht und die Waage aufs neue evakuiert. Hierbei verlor die Tablette etwa die Hälfte ihres chemisorbierten BF_3. Die Temperatur wurde wieder auf 400°C eingestellt und NH_3 wurde bis zu einem Druck von 100 Torr eingelassen. Es wurde zunächst eine Gewichtszunahme registriert, dann fiel das Gewicht fortwährend ab. Nach $3\frac{1}{2}$ Stunden wurde die Waage evakuiert - nach Entweichen des leicht gebundenen NH_3 war die Probe um 0,09 mg leichter als vor der NH_3-Adsorption. Offensichtlich hatte das NH_3 einen Teil des BF_3 verdrängt. Um den Rest des NH_3 zu entfernen, wurde dann 2o Min. bei 550°C evakuiert, wobei eine weitere Gewichtsabnahme von 0,26 mg erfolgte. Diese Menge NH_3 entspricht nach unserer

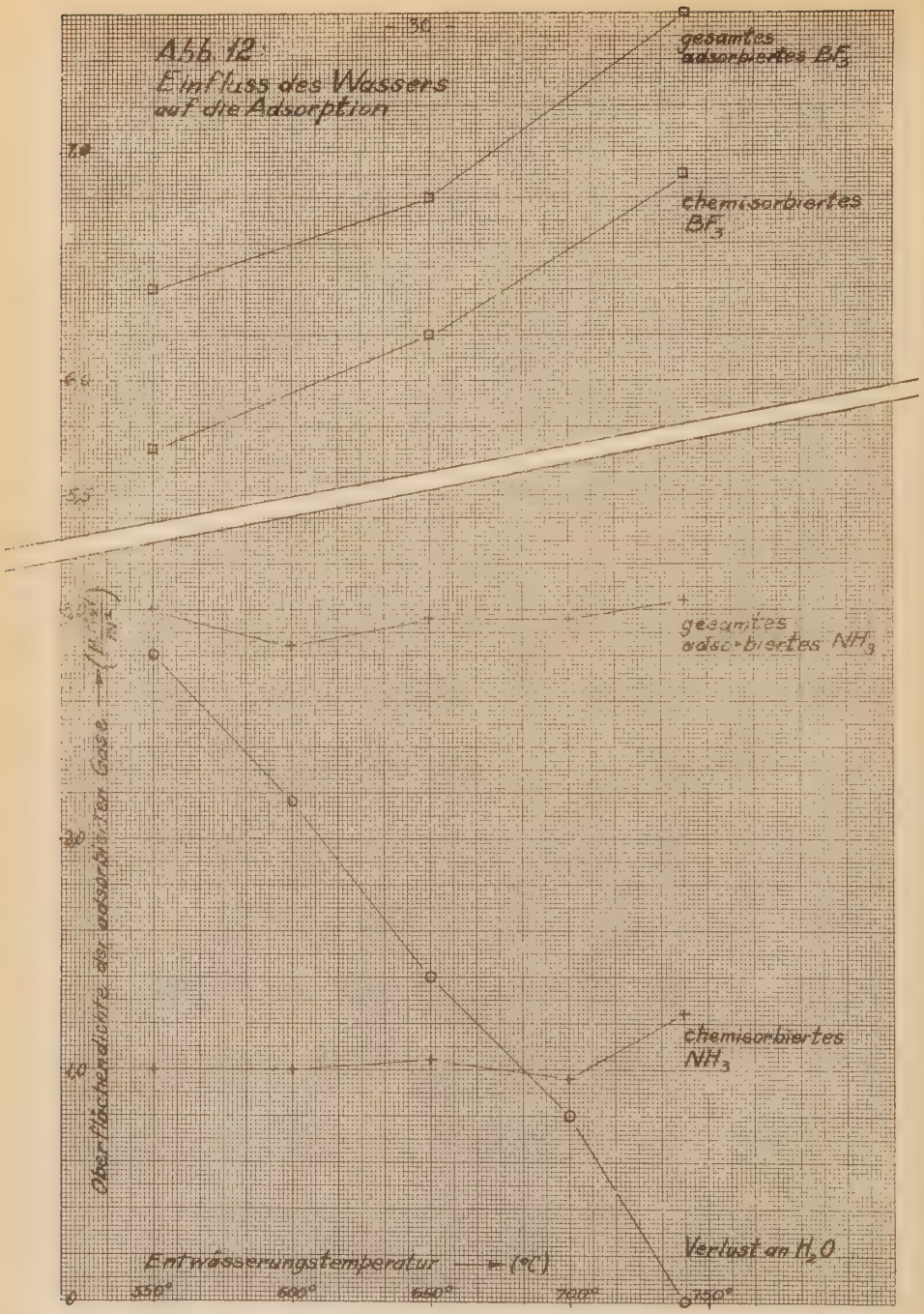


Abb. 12
Einfluss des Wassers auf die Adsorption
gesamtes adsorbiertes BF_3
chemisorbiertes BF_3
gesamtes adsorbiertes NH_3
chemisorbiertes NH_3
Verlust an H_2O
Oberflächenaktivität der adsorbierten Gase
Entwässerungstemperatur — (°C)
350°
600°
650°
700°
750°

Rechnung einer Oberflächenbedeckung von 7,7%. Die durch die NH_3-Adsorption hervorgerufene gesamte Gewichtsabnahme war damit 0,09 + 0,26 = 0,35 mg. Diese wäre die Menge BF_3, die durch das NH_3 verdrängt wurde; sie entspricht einer Oberflächenbedeckung von 2,6%. In diesem Falle hat also nur 2,6% der Oberfläche Zentren für die Chemisorption beider Gase. Der geringe Unterschied (2,6% gegenüber 5%) wurde darauf zurückgeführt, daß bei diesem letzteren Versuch ein Teil der BF_3-Menge, die das NH_3 hätte verdrängen können, schon durch Erhitzen auf 600°C desorbiert worden war.

Zur Bestätigung dieser Vermutung wurde dann die Messung wiederholt, mit dem Unterschied, daß die Temperatur nicht auf 600°C erhöht wurde. Die Probe behielt also ihr gesamtes chemisorbiertes BF_3, als das NH_3 eingeleitet wurde. Das Gewicht des chemisorbierten BF_3 war 5,7 mg (Oberflächenbedeckung: 56%); während der Adsorption von NH_3 nahm das Gewicht um 1,06 mg, und beim Evakuieren um 0,36 mg ab. Letzterer Betrag war dann das leicht gebundene NH_3. Diesmal war es nicht möglich, das fest gebundene NH_3 zu bestimmen, da unter Erhitzen auch ein Teil des BF_3 entwichen wäre. Es ergibt sich unter den verschiedensten Annahmen, daß das BF_3 auf 14% - 15% der Oberfläche vom NH_3 verdrängt wurde.

Die nächstliegende Erklärung für dieses Phänomen ist, daß es einige stark saure Zentren gibt, die BF_3 als Base adsorbieren, d.h. ein Elektronenpaar von einem der Fluoratome zu sich ziehen können. Die Verbindung besteht, bis das BF_3 von der stärkeren Base NH_3 ersetzt wird. Aus den Werten in Tabelle 2 ist zunächst nicht zu ersehen, in welchem Maß, wenn überhaupt, das NH_3 von dem BF_3 verdrängt werden kann.

VI. Zusammenfassung

Messungen der Chemisorption von NH_3 und BF_3 haben Aufschluß über die Oberflächenazidität und -basizität von Aluminiumoxyden gegeben.

Die Werte für die Oberflächenazidität des undotierten γ-Al_2O_3 (ca. 10^{14} saure Zentren pro cm^2, oder 7% der Oberflächenatome) waren in Übereinstimmung mit den Ergebnissen

früherer Arbeiten. Aus der BF_3-Chemisorption geht hervor, daß die Oberfläche zu 45% oder mehr aus basischen Zentren besteht. Bei sukzessiver Adsorption wirkt das chemisorbierte NH_3 vergiftend für die Adsorption von BF_3. Andererseits vermag das NH_3 ein Teil des chemisorbierten BF_3 von der Oberfläche zu verdrängen. Diese Tatsachen zeigen, daß es gewisse Stellen gibt, die sowohl BF_3 als auch NH_3 chemisorbieren können. Anscheinend sind es stark saure Zentren, die das BF_3 als Lewis-Base chemisorbieren.

Ein Entwässerungsversuch hat gezeigt, daß die Dichte der sauren Zentren im wesentlichen unabhängig vom Wassergehalt ist, aber daß die Dichte der basischen Stellen stark mit abnehmendem Wassergehalt zunimmt. Die OH-Gruppen wirken also hemmend auf die Oberflächenreaktion mit BF_3.

Was die Abhängigkeit der Chemisorption von der Dotierung betrifft, so können keine Aussagen gemacht werden, weil die beobachteten Effekte in den meisten Fällen durch chemische Reaktionen mit überschüssigen Dotierungsoxyden erklärt werden können. In einigen Fällen scheinen zeolithähnliche Strukturen während des Sinterns entstanden zu sein. Ein Einfluß der Dotierung auf die Chemisorption könnte wohl vorhanden sein, aber er wird nur zu messen sein, wenn keine Dotierungssubstanzen im Überschuß anwesend sind.

VII. Literaturverzeichnis:

1. HAUFFE K. u. VIERK A.L.: Z.phys.Chem.196, 160 (1950)
2. HAUFFE K. u. BLOCK J.: Z.phys.Chem.198, 232 (1951)
3. MENOLD R.: Chemie-Ing.-Technik 12, 801 (1960)
4. PARRAVANO G.: J.Am.Ch.Soc. 75, 1448 (1953)
5. SCHWAB G.-M. u. BLOCK J.: Z.Elektrochem, 58, 756 (1954); Z.phys.Chem. NF1, 42 (1954)
6. DADLHUBER Ch.: Diplomarbeit, Universität München, 1960
7. PARRAVANO G. u. BOUDART M.: Advances in Catalysis VII (1955)
8. LAIDLER K.J.: Chemical Kinetics, 1.Auflage, McGraw-Hill, New York/Toronto/London 1950
9. DE BOER J.H.: Advances in Catalysis VIII (1956)
10. LEWIS G.N.: Jour.Franklin Inst.226, 293 (1938)
11. SPENKE E.: Elektronische Halbleiter, s.338 Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1956
12. HAUFFE K.: Advances in Catalysis VII (1955)
13. THOMAS C.L.: Ind.Eng.Chem.41, 2564 (1949)
14. MILLIKEN T.H., MILLS G.A. u. OBLAD A.G.: Disc.Far.Soc.8,279(1950)
15. TAMELE M.: Disc.Far.Soc.8, 270 (1950)
16. DANFORTH J.D.: Advances in Catalysis IX (1957)
17. HART P.M.G. u. SEBBA F.: Trans.Far. Soc.56, 551 (1960)
18. CIMINO A., MOLINARI E. u. CIPOLLINI E.: Naturwiss.43, 58 (1956)
19. KOBERSTEIN E.: Z.Elektrochem.64. 906 (1960)
20. GLEMSER O. u. RIECK G.: Angew.Chem.68, 182 (1956)
21. PINES H. u. HAAG W.O.: J.Am.Ch. Soc.82, 2471 (1960)
22. EISCHENS R.P.: Z.Elektrochem.60, 782 (1956)
23. FOITZICK J.: Dissertation, Univ.München 1961
24. KALININA A.M.: Russian Jour. of Inorg. Chem.4, 568 (1959)
25. BRUNAUER S., EMMETT P.H. u. TELLER E.: J.Am.Ch.Soc.60,309 (1938)
26. HAUL : Angew. Chem.68, 238 (1956)
27. WEBB A.M.: Ind.Eng.Chem.49, 261 (1957)
28. KALIKO M.A., NIKITIN Y.S. u. FEDOTOVA T.V.: Zhur.Fiz.Khim.33, 922 (1959)
29. TOPCHIEV, ZAVGORODNII u. PAUSCHKIN: BF_3 and its Compounds as Catalysts in Organic Chemistry, London 1959
30. HÜTTIG G.: Disc.Far.Soc.8 (1950)
31. GLAS- UND INSTRUMENT-TECHNIK 6,196 (1962)

Lebenslauf

Am 29.April 1926 wurde ich als Sohn des Bauern und Fabrikarbeiters Ernest Follis Wall und seiner Ehefrau Elizabeth, geb. Brown, in Exeter, New Hampshire, USA, geboren. Nach dem Besuch der Volksschule in meinem Heimatdorf, Hampton Falls, und der High School in Brewer, Maine, immatrikulierte ich mich 1942 an der University of New Hampshire. Dort begann ich das Studium der Musik in Vorbereitung auf das Lehramt, wechselte dann auf die Physik über und erhielt 1949 den Grad Bachelor of Science. Ich setzte mein Studium an der Rutgers University in New Brunswick, New Jersey, fort und legte dort 1951 die Prüfung für Master of Science in Physics ab.

1951-1953 arbeitete ich als Elektrotechniker in den Signal Corps Laboratories, Fort Monmouth, New Jersey. 1954-1958 war ich als Elektrotechniker bei der Firma Baird-Atomic, Inc., Cambridge, Massachusetts, angestellt, wo ich mit Transistorproblemen beschäftigt war.

1945-46 und 1953-54 leistete ich als Dienstpflichtiger jeweils ein Jahr Militärdienst.

Seit Mai 1959 bin ich am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München, unter Anleitung von Herrn Prof. Dr.G.-M. Schwab, mit der Anfertigung meiner Dissertationsarbeit beschäftigt.